

Rec'd PCT/PTO 04 FEB 2005

PCT/JP03/01403

05.03.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-230506

[ST.10/C]:

[JP2002-230506]

出願人

Applicant(s):

互応化学工業株式会社

REC'D 05 MAY 2003

WIPO

PCT

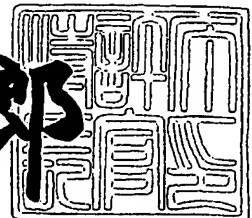
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3027310

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 141125GK05

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地
互応化学工業株式会社内

【氏名】 前田 浩司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地
互応化学工業株式会社内

【氏名】 池上 幸一

【特許出願人】

【識別番号】 000166683

【氏名又は名称】 互応化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087767

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 恵清

【電話番号】 06-6345-7777

【選任した代理人】

【識別番号】 100085604

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 厚夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053420

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018323

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性難燃性ポリエステル樹脂、それを用いた皮膜形成用樹脂組成物及び繊維織物

【特許請求の範囲】

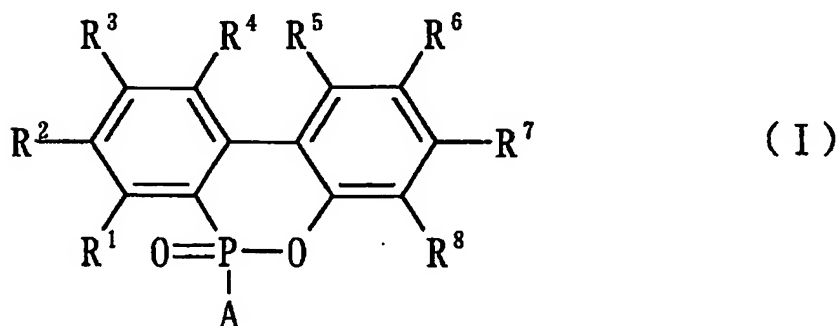
【請求項 1】 ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で 1～60 モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて成ることを特徴とする水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項 2】 反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量が 300～100000 ppmであることを特徴とする請求項 1 に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項 3】 反応性リン含有化合物が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも 1 種のエステル形成性官能基を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項 4】 反応性リン含有化合物が、下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される化合物の群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【化 1】



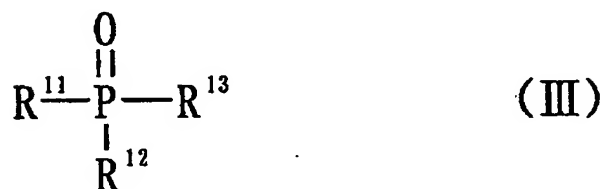
(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、A は水素原子又は有機基を示し、 $R^1 \sim R^8$ と同一であっても、異なってもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びに A のうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

【化2】



(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【化3】



(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

【請求項5】 水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を含むものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項6】 水溶性付与成分が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項7】 水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物及び四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方とを含むものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項8】 水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分として、5-ソジウムスルホイソフタル酸又はそのエステルを含むものであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

ル樹脂。

【請求項 9】 水溶性付与成分が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂を含んで成ることを特徴とする皮膜形成用樹脂組成物。

【請求項 11】 繊維加工用として調製して成ることを特徴とする請求項 10 に記載の皮膜形成用樹脂組成物。

【請求項 12】 ポリエステルフィルム表面加工用として調製して成ることを特徴とする請求項 10 に記載の皮膜形成用樹脂組成物。

【請求項 13】 請求項 10 又は 11 に記載の被膜形成用樹脂組成物にて加工処理を施して成ることを特徴とする繊維織物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水系溶媒に分散又は溶解可能であり、且つリンを含有することにより難燃性が付与された水性難燃性ポリエステル樹脂、この水性難燃性ポリエステル樹脂を含んでなる皮膜形成用樹脂組成物、及びこの皮膜形成用樹脂組成物にて加工処理が施された繊維織物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル樹脂は、周知のごとくその優れた機械的性質および化学的特性のため、衣料用、産業用等の繊維のほか磁気テープ、フレキシブルディスク等の磁気記録材料用基材として、或いは写真用、電気絶縁用、ケーブルラッピング用、コンデンサー用、蒸着用、粘着テープ用、プリンターリボン用及び磁気カード用基材として、また、FRP等の離型用、包装用及び農業用等の各種産業用途にも幅広く用いられている。

【0003】

近年、火災防止の観点から合成繊維や各種プラスチック製品の難燃化への要請が強まっているが、従来のポリエステル樹脂は難燃性の面では不十分であった。このため、ポリエステル製造時にハロゲン系有機化合物やアンチモン化合物等に代表される難燃剤を添加する等によって難燃化が図られてきた。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、これらの難燃化剤は接炎時に有毒なガスを発生するという問題点があり、このため、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属化合物を添加することが提案されたが、十分な難燃性を得るには多量に添加する必要がある、ポリエステル樹脂本来の優れた特性が失われてしまうものであった。

【 0 0 0 5 】

そこで、これらの問題を解決するために、ポリエステル製造時に難燃剤としてリン化合物を添加又は共重合する方法が提案されている。例えば、特開平 6 - 1 6 7 9 6 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 3 9 7 8 4 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 3 9 6 2 号公報等では特定のリン化合物をポリエステル樹脂に共重合する方法等が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらのリン含有ポリエステル樹脂は、トルエン、キシレン等の汎用有機溶剤に難溶なものが多く、これらの汎用有機溶剤をもちいた繊維や P E T フィルム等の加工処理用リン含有ポリエステル樹脂の溶液、分散液を得るためには、重合度を極めて低いものとしなければならず、ポリエステル樹脂本来の特性を維持しにくいものであった。このため、このようなリン含有ポリエステル樹脂の重合度を高く保ってポリエステル樹脂の本来の特性を維持しつつ、繊維や P E T フィルム等の基材加工処理用樹脂として塗布により施そうとする場合には、ジオキサン、DMF、H F I P、O C P 等の溶解性が高い有機溶剤を使用しなければならず、これらの溶剤は溶解性が高いものの、作業環境、環境保全の見地から問題があった。

【 0 0 0 7 】

また有機溶剤を用いた場合には加工基材である繊維や P E T フィルム等自体を侵すという問題もあったが、リン含有ポリエステル樹脂は水への分散性や溶解性

を有さず、溶剤として水系の溶剤を用いることもできなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みて為されたものであり、非ハロゲン系で難燃性等に優れたリン含有ポリエステルを水性化することで溶剤に溶解可能として塗布性向上し、溶剤に起因する作業環境、環境保全の問題を解消し、更に繊維やPETフィルム等の加工基材に対する加工に用いる場合でもこれらの加工基材を侵すことがない水性難燃性ポリエステル樹脂、この水性難燃性ポリエステル樹脂を含有することにより、水系溶媒により基材の加工を行うことが可能であり、労働安全性、環境保全性及び基材の加工の容易性等が優れ、且つ形成される皮膜が優れた難燃性等を示す皮膜形成用樹脂組成物、並びにこの皮膜形成用樹脂組成物にて加工処理が施されることにより皮膜が形成された繊維織物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で1～60モル%となるように縮合反応又は重縮合反応させて成ることを特徴とするものである。

【0009】

また請求項2の発明は、請求項1において、反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量が300～100000ppmであることを特徴とするものである。

【0010】

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、反応性リン含有化合物が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも1種のエステル形成性官能基を有することを特徴とするものである。

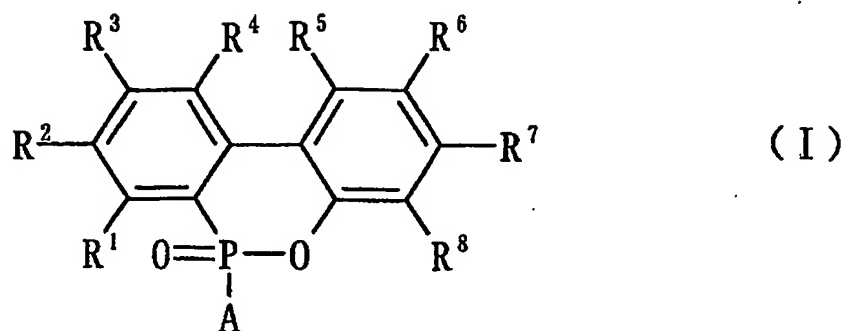
【0011】

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物が、下記一般式(I)、(II)及び(III)で表される化合物の群から選

ばれる、少なくとも1種の化合物であることを特徴とするものである。

【0012】

【化4】

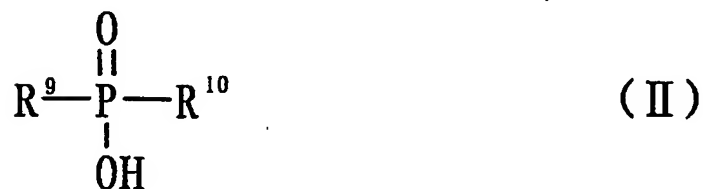


【0013】

(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、 $R^1 \sim R^8$ と同一であっても、異なっているもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

【0014】

【化5】

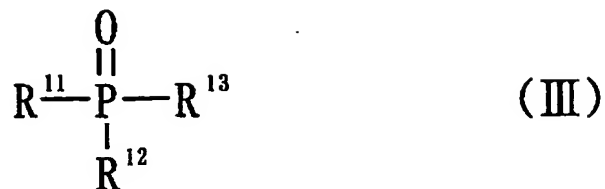


【0015】

(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【0016】

【化 6】



【0017】

(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を含むものであることを特徴とするものである。

【0018】

また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とするものである。

【0019】

また請求項7の発明は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物及び四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とするものである。

【0020】

また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分として、5-ソジウムスルホイソフタル酸又はそのエステルを含むものであることを特徴とするものである。

【0021】

また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであることを特徴とするもので

ある。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 0 に係る皮膜形成用樹脂組成物は、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の水性難燃性ポリエステル樹脂を含んで成ることを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

また請求項 1 1 の発明は、請求項 1 0 において、繊維加工用として調製して成ることを特徴とするものである。

【 0 0 2 4 】

また請求項 1 2 の発明は、請求項 1 0 において、ポリエステルフィルム表面加工用として調製して成ることを特徴とするものである。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 3 に係る繊維織物は、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の被膜形成用樹脂組成物にて加工処理を施して成ることを特徴とするものである。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を詳述する。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分、グリコール成分、水溶性付与成分、反応性リン含有化合物を、縮合反応又は重縮合反応させて得られるものである。

【 0 0 2 8 】

尚、このように水性難燃性ポリエステル樹脂の原料を、ジカルボン酸成分、グリコール成分、水溶性付与成分、反応性リン含有化合物と分類した場合における、ジカルボン酸成分及びグリコール成分には、水溶性付与成分及び反応性リン含有化合物に該当するものは含まれないものとする。

【 0 0 2 9 】

上記のジカルボン酸成分としては、例えば芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸等のジカルボン酸を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェン酸、ナフタル酸、1

、2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸としては例えば直鎖、分岐及び脂環式のシュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸等を挙げることができる。

【0030】

また、ジカルボン酸成分には、上記のようなジカルボン酸のほか、その無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、ジカルボン酸の誘導体であって後述するグリコール成分と反応してエステルを形成するもの（ジカルボン酸のエステル形成性誘導体）も含む。

【0031】

これらの中でもテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類、並びにコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸類が、反応の容易性、得られる樹脂の耐候性、耐久性等の点から好適である。特に芳香族ジカルボン酸類のみを用いるか、芳香族ジカルボン酸類を主成分とするのが最適である。

【0032】

また、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂の製造に用いられるグリコール成分としては、例えばエチレングリコール及びジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール等のポリエチレングリコール、並びにプロピレングリコール及びジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等のポリプロピレングリコール、並びに1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル

ー1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、4, 4'-ジヒドロキシビフェノール、4, 4'-メチレンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 5-ジヒドロキシナフタリン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビスフェノールS等を挙げることができる。

【0033】

また、グリコール成分には、上記のようなグリコールのほか、これらのグリコールに対応するジアセテート化合物等のように、グリコールの誘導体であって前記ジカルボン酸成分と反応してエステルを形成するもの(グリコールのエステル形成性誘導体)も含む。

【0034】

これらグリコール成分は1種又は2種以上を併せて使用することができる。これらの中でも特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、並びに1, 4-ブタンジオール等のブタンジオール類、並びに1, 6-ヘキサジオール等のヘキサジオール類、並びに1, 4-シクロヘキサジメタノール類、ネオペンチルグリコール及びビスフェノールA等が反応の容易性、得られる樹脂の耐久性等の点から好適である。

【0035】

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂の製造に用いられる水溶性付与成分は、上記のジカルボン酸成分とグリコール成分とのうちの少なくとも一方と反応して、水性難燃性ポリエステル樹脂の骨格構造の一部を構成するものであり、またこのとき水性難燃性ポリエステル樹脂の骨格中に水溶性付与成分に起因するイオン性の極性基を導入するなどして、水性難燃性ポリエステル樹脂に親水性を付与し、水性難燃性ポリエステル樹脂を水系溶媒に分散又は溶解可能なものとするものである。このような水溶性付与成分としては、例えば金属スルホネート基を有す

るジカルボン酸成分、三塩基酸無水物や四塩基酸無水物等の3価以上の多価カルボン酸成分等が挙げられる。

【0036】

水溶性付与成分のうち、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分としては、例えば5-スルホイソフタル酸、2-スルホイソフタル酸、4-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 6-ジカルボン酸等のアルカリ金属塩が挙げられ、またこれらのエステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のような、他のグリコール成分と反応してエステルを形成するエステル形成性誘導体も含まれる。ここで、水性難燃性ポリエステル樹脂に良好な水分散性又は水溶性を付与するためには、上記のアルカリ金属がナトリウム又はカリウムであることが好ましい。

【0037】

このような金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を用いると、水性難燃性ポリエステル樹脂中に金属スルホネート基を有効に残存させて、優れた親水性を付与することができる。特に5-ソジウムスルホイソフタル酸又はそのエステル（例えば5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸）を用いると、水性難燃性ポリエステル樹脂中にスルホン酸ナトリウム基を有効に残存させて、優れた親水性を付与させることができるものである。

【0038】

また、三価以上の多価カルボン酸成分である三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等を用いて本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂に水分散性もしくは水溶性を付与する場合、縮合反応又は重縮合反応による水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時に、多価カルボン酸に起因するカルボキシル基を骨格中に残存させた状態で反応を終了させた後、この残存カルボキシル基を、例えばアンモニア、アルカノールアミン、アルカリ金属化合物等の塩基性化合物で中和することにより、水性難燃性ポリエステル樹脂を水系溶媒に分散又は溶解可能に調整することができる。

【0039】

三価以上の多価カルボン酸成分としては、例えばヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメジン酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン

酸、メリット酸、シクロプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、エタンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸が挙げられ、またこれらの無水物、エステル、酸クロライド、ハロゲン化物等のように、多価カルボン酸の誘導体であってグリコール成分と反応してエステルを形成するもの（多価カルボン酸のエステル形成性誘導体）も含まれる。水性難燃性ポリエステル樹脂の三次元架橋をできるだけ防止し、重縮合反応後においてもカルボキシル基を有効に残存させるためには、これらの中でも特に無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸を用いるのが好ましい。

【0040】

このような三価以上の多価カルボン酸成分、特に三塩基酸無水物、四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を用いると、水性難燃性ポリエステル樹脂中に、カルボキシル基を有効に残存させて、優れた親水性を付与させることができるものである。

【0041】

水溶性付与成分は、上記の三価以上の多価カルボン酸成分、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分等のうちから、1種のみを用い、或いは2種以上を併用することができる。

【0042】

水溶性付与成分として金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を用いる場合、その水性難燃性ポリエステル樹脂調製時の使用量は、水性難燃性ポリエステル樹脂を調製するために用いる各成分のうち、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して50モル%以下とすることが好ましく、この場合、引張破壊強さ等の特に良好な樹脂強度を有すると共に、皮膜形成性組成物に用いる場合に特に良好な耐水性、耐久性を有することとなる。この金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分の使用量の下限は特に制限されず、任意成分であるため0モル%としても良いが、水溶性付与成分として金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分のみを用いる場合には、使用量を1モル%以上とすることにより優れた親水性を維持することが好ましい。

【0043】

また水溶性付与成分として多価カルボン酸成分を用いる場合、その使用量は、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量中で40モル%以下とすることが好ましく、この場合、製造工程における不必要な架橋反応を排除できる重合条件下において、十分な重合度を得ることができる。この多価カルボン酸成分の使用量の下限は特に制限されず、任意成分であるため0モル%としても良いが、水溶性付与成分として多価カルボン酸成分のみを用いる場合には、使用量を1モル%以上とすることにより優れた親水性を維持することが好ましい。

【0044】

また、水溶性付与成分の総使用量については、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1～60モル%とすることが好ましく、このようにすれば、水性難燃性ポリエステル樹脂に十分な水分散性若しくは水溶性を付与することができ、且つ良好な樹脂強度を維持することとなるものである。水溶性付与成分として、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物、四塩基酸無水物等の多価カルボン酸成分を併用する場合にも、この二種の成分からなる水溶性付与成分の総使用量が、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1～60モル%であることが好ましい。

【0045】

また、水溶性付与成分として金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分のみを使用する場合には、水溶性付与成分を、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して1～30モル%使用することが好ましく、また3価以上の多価カルボン酸成分を単独で使用する場合は、水溶性付与成分を、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して5～40モル%使用することが好ましく、更に金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と多価カルボン酸成分を併用する場合には水溶性付与成分を、ジカルボン酸成分及び水溶性付与成分の合計量に対して2～40モル%使用することが好ましい。このようにして水溶性付与成分の配合量を調整すると、水性難燃性ポリエステル樹脂を皮膜形成性組成物に用いる場合に、特に高い難燃性、耐久性等を得ることができる。

【0046】

尚、本明細書における水系溶媒とは、水単独のほか、水と親水性溶媒との混合

溶媒を含むものである。

【0047】

ここで、親水性溶媒としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブ及びブチルセロソルブ等のグリコールエーテル等、シクロヘキサノン等を例示できる。

【0048】

上記の水と親水性溶媒との混合溶媒において、水と親水性溶媒の比率は特に限定されるものではないが、ポリエステル樹脂液の安定性及び作業性環境の安全性等を考慮すれば、混合溶媒中に0.1～50重量%の親水性溶媒を用いるのが好ましい。

【0049】

なお、本発明のポリエステル樹脂において、多価カルボン酸成分を水溶性手段として用いる場合には、既述のように例えばアンモニア、アルカノールアミン等の塩基性化合物で中和することにより水系溶媒に分散又は溶解可能なものとなるが、このような手段を用いる場合であっても、上記と同様である。

【0050】

反応性リン含有化合物は、上記ジカルボン酸成分、グリコール成分、水溶性付与成分のうちの少なくともいずれかと反応して縮合または重縮合可能なものが用いられ、具体的にはその分子中にエステル形成性官能基を有するものを用いることが好ましい。

【0051】

上記のエステル形成性官能基とは、他のカルボキシル基又はヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成する官能基を意味するものであり、カルボキシル基及びヒドロキシル基のほか、カルボキシル基を無水物化、エステル化、酸クロライド化、ハロゲン化するなどして誘導されるものであって、他のヒドロキシル基と反応してエステル結合を形成するもの（カルボキシル基のエステル形成性誘導基）や、ヒドロキシル基をアセテート化するなどして誘導されるものであって、他のカルボキシル基と反応してエステル結合を形成するもの（ヒドロキシル基の

エステル形成性誘導基) も含まれる。

【0052】

特にエステル形成性官能基が、カルボキシル基又はヒドロキシル基である場合には、製造工程において良好な反応性が得られるため好ましい。

【0053】

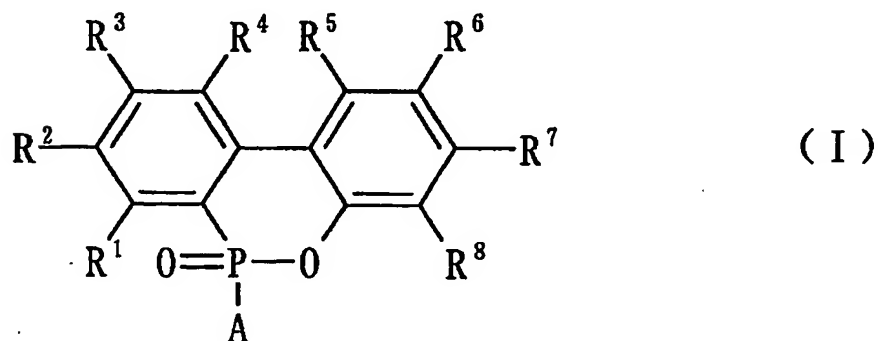
また、特に反応性リン含有化合物が、その一分子中にエステル形成性官能基を1又は2個有するものであることが好ましく、このようにすると、水性難燃性ポリエステル樹脂の製造工程において、不必要な架橋反応を排除するように重合条件を調整した場合にも、十分な重合度を有する水性難燃性ポリエステル樹脂を得ることができる。更に、反応性リン含有化合物がエステル形成性官能基を2個有する場合においては、2個のエステル形成性官能基が共にカルボキシル基であるか、ヒドロキシル基である場合により良好な結果が得られる。

【0054】

上記の反応性リン含有化合物としては、反応の容易性、難燃効果等が特に優れている点から、下記一般式(I)乃至(III)で表される化合物を好適なものとして例示できる。なお、得られる水性難燃性ポリエステル樹脂の耐候性や、この水性難燃性ポリエステル樹脂から調製される皮膜形成用樹脂組成物の安定性等が特に優れている点から、これらの中でも特に一般式(I)で表される化合物が最適である。

【0055】

【化7】



(式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であつ

ても、異なるものであってもよい。また、Aは水素原子又は有機基を示し、 $R^1 \sim R^8$ と同一であっても、異なってもよい。但し、 $R^1 \sim R^8$ 並びにAのうちの少なくとも一つはエステル形成性官能基を有する。)

【0056】

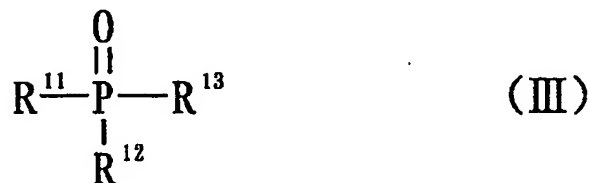
【化8】



(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 R^9 及び R^{10} の少なくとも一方はエステル形成性官能基を有する。)

【0057】

【化9】



(式中、 $R^{11} \sim R^{13}$ はそれぞれ水素原子又は有機基を示し、それぞれ同一であっても、異なるものであってもよい。ただし、 $R^{11} \sim R^{13}$ の少なくともいずれかはエステル形成性官能基を有する。)

【0058】

上記一般式(I)～(III)に示す化合物としては、特に一分子中にエステル形成性官能基を1個又は2個有するものが好ましい。

【0059】

ここで上記一般式(I)～(III)における有機基とは、適宜の置換基が選ばれるものであり、特に限定されるものではないが、炭素数1～1000の1価の有機基が好ましい。1価の有機基としては例えば、アルキル基、アルケニル基等の脂肪族炭化水素基、シクロヘキシル基等の脂環族炭化水素基、アリール基等の

芳香族炭化水素基、アラルキル基等の炭化水素基、並びにカルボキシル基、アルキルオキシ基等が例示される。これらの基は、更にそのなかに官能基を含んでもよい。例えば、エステル形成性官能基（カルボキシル基、ヒドロキシル基並びにこれらから誘導されるエステル形成性誘導基）を含む置換基を有していてもよい。ただし、既述のように、一分子中に存在するエステル形成性官能基の数は1又は2個であることが好ましい。

【0060】

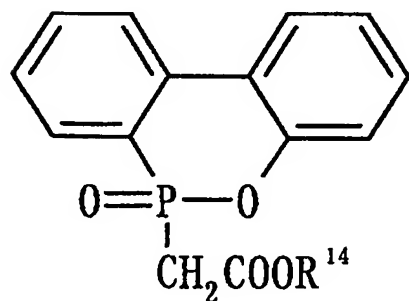
上記一般式（I）で表される化合物はエステル形成性官能基を好ましくは1個又は2個有するものであるが、これらは有機基であるA中に存在することが望ましい。なお、上記一般式（I）で表される化合物のうち特に好適なものは、 $R^1 \sim R^8$ が水素原子であり、かつAがエステル形成性官能基としてヒドロキシル基、カルボキシル基又はこれらから誘導されるエステル形成性誘導基を1個又は2個有するものであり、この場合には、水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時における反応性を良好なものとし、また得られる水性難燃性ポリエステル樹脂の耐候性や、この水性難燃性ポリエステル樹脂から調製される皮膜形成用樹脂組成物の安定性等を特に優れたものとすることができる。

【0061】

一般式（I）で表される反応性リン含有化合物として、最適なものとしては下記化学式（a）～（e）で表されるものを例示できる。

【0062】

【化10】

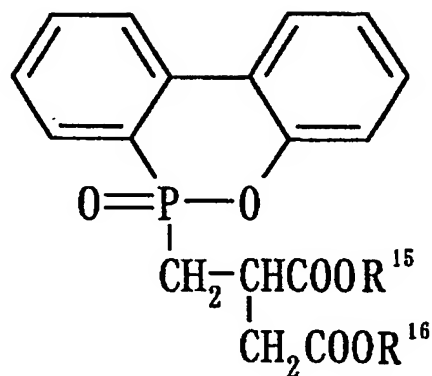


(a)

（式中、 R^{14} は水素原子又は炭素数1～6の、直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。）

【0063】

【化11】

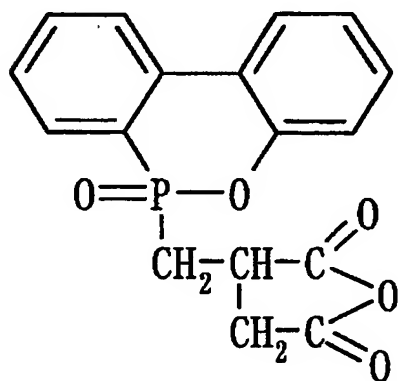


(b)

(式中、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ水素原子、又は炭素数 1～6 の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示し、 R^{15} 及び R^{16} は同一のもので異なるものでもよい。)

【0064】

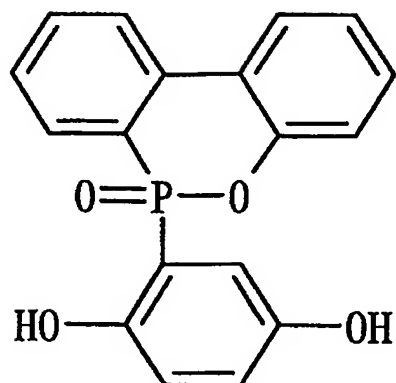
【化12】



(c)

【0065】

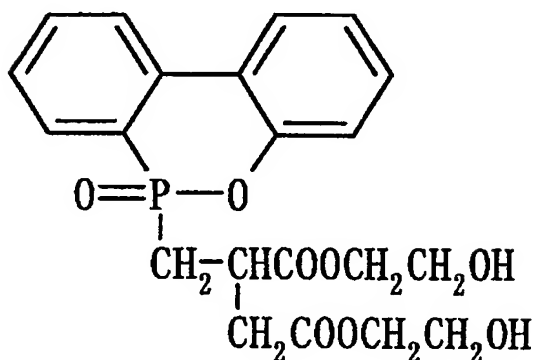
【化 13】



(d)

【0066】

【化 14】



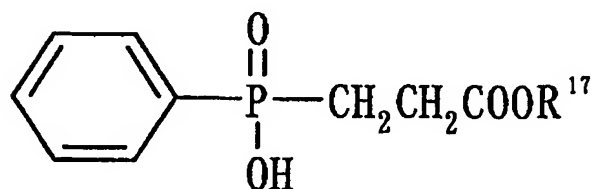
(e)

【0067】

上記一般式 (II) で表される化合物のうち、特に好適なものとしては、下記化学式 (f) 及び (e) で表されるものを例示できる。

【0068】

【化 15】

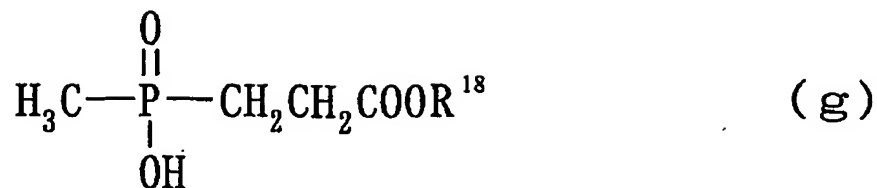


(f)

(式中、 R^{17} は水素原子、又は炭素数 1～6 の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

【0069】

【化16】



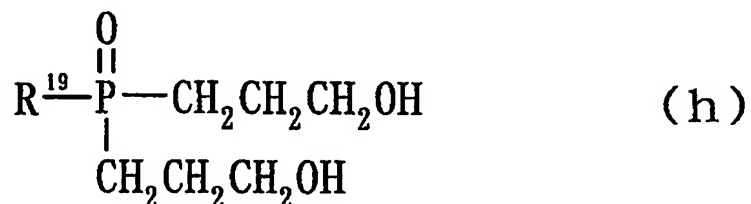
(式中、 R^{18} は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

【0070】

上記一般式(III)で表される化合物のうち、特に好適なものとしては、下記化学式(h)で表されるものを例示できる。

【0071】

【化17】



(式中、 R^{19} は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基又は脂環基を示す。)

【0072】

前記、反応性リン含有化合物は、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を製造する際にメタノール、エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの2価アルコールに溶解もしくは分散させて反応系に添加するのが好ましい。

【0073】

本発明において反応性リン含有化合物の使用量は、得られる水性難燃性ポリエステル樹脂中における反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量が、水性難燃性ポリエステル樹脂の全量に対する重量比率で300ppm以上となるよ

うに調整された量であることが好ましく、更に好ましくは500ppm以上となるようにするものである。このようにすれば、水性難燃性ポリエステル樹脂に対して特に優れた難燃性が付与できる。またこの反応性リン含有化合物の使用量の上限は特に限定されるものではないが、上記のリン原子の含有量が100000ppm以下となる範囲で配合することが好ましく、この場合、重合性不良等の発生を防止して水性難燃性ポリエステルの樹脂特性が損なわれることを防止することができる。

【0074】

また、本発明の必須成分であるジカルボン酸成分、グルコール成分、水溶性付与成分、並びに反応性リン含有化合物の配合量は、各成分に含まれるカルボキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数と、ヒドロキシル基及びそのエステル形成性誘導基の総数とが、モル比率で1：1～2.5の範囲となるように配合することが好ましい。

【0075】

また、水性難燃性ポリエステル樹脂を調製する際には、分子量を調整するために、公知の多官能性化合物、例えば、ペンタエリスリトール、トリメチロールブタン、ジメチロールブタン酸、3官能性カルボン酸などを適宜の量用いることも好ましい。特に反応性リン含有化合物としてその官能基（エステル形成性官能基）が1個のものを用いる場合には末端停止剤として作用することがあるので、上記の多官能性化合物を適宜併用するのが好ましい。

【0076】

また、上記以外の反応成分として、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、1価の脂肪族アルコール等を併せて用いることも可能である。

【0077】

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、公知のポリエステル製造方法により得ることができる。例えばジカルボン酸とグリコールを用いる直接エステル化反応或いはジカルボン酸のエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル交換反応を第1段反応とし、この反応生成物を重縮合させる第2段反応により製造することができる。

【 0 0 7 8 】

例えば、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸ジメチル（DMT）を、グリコール成分としてエチレングリコール（EG）を用いる場合、DMTとEGとのエステル交換反応（第1段反応）により、ビスヒドロキシエチレンテレフタレート（BHET）が生成し、このBHETが重縮合（第2段反応）することにより、ポリエチレンテレフタレートが生成するものである。

【 0 0 7 9 】

なお、上記のジカルボン酸成分及びグリコール成分以外の成分は上記第1段反応の当初から第2段反応終了に至るまでの任意の時期に添加して反応に供することができる。

【 0 0 8 0 】

これらの中で最も一般的な方法である、ジカルボン酸ジエステルとグリコールとのエステル交換反応を第1段反応とし、この反応生成物を重縮合させる第2段反応からなる製造方法を用いて、具体的に説明する。第1段のエステル交換反応においては、本発明のリン含有水溶性ポリエステル樹脂の製造に供する全ての反応成分を最初から一括で仕込んでよく、反応性リン含有化合物等はエステル重縮合反応時に添加してもよい。一括仕込みの場合には、エステル交換反応は、例えばジカルボン酸ジエステルとグリコール化合物と反応性リン含有化合物とを反応容器に加え、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で常圧条件下で、150～260℃まで徐々に昇温加熱してエステル交換反応を行なう。

【 0 0 8 1 】

第2段の重縮合反応は、例えば6.7hPa（5mmHg）以下の減圧下、160～280℃の温度範囲内で行なう。このようにして、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂が得られる。なお、エステル交換反応及び重縮合反応において、任意の時期に触媒として、従来公知のチタン、アンチモン、鉛、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、マンガン、アルカリ金属化合物等を用いてもよい。

【 0 0 8 2 】

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は各種用途に用いることができる。その中でも、上述した如く、難燃性、耐久性等に優れかつ水系溶媒に分散又は溶解可

能であるという特徴により、皮膜形成用樹脂組成物に好適に用いられる。なお、皮膜形成用樹脂組成物に用いる場合の本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、数平均分子量が5000～50000であることが好ましい。この数平均分子量が5000以上のとき、水性難燃性ポリエステルの耐久性及び耐水性が特に優れたものとなり、また、耐加水分解性の向上の点で十分な効果を得られる。またこの数平均分子量が5000以下であれば、皮膜形成用樹脂組成物として水系溶媒に分散又は溶解させた場合に、優れた溶液安定性を維持することができる。

【0083】

また皮膜形成用樹脂組成物に用いる場合の本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂は、より優れた難燃性、耐久性及び耐水性を得やすくすると共に分散液もしくは溶液の長期保存安定性を良好なものとしやくするために、固有粘度が0.05～1.0であることが好ましく、固有粘度を0.05以上とすることにより特に優れた強度のフィルムを得ることができるようになると共に、固有粘度を1.0以下とすることにより分散液もしくは溶液の長期保存安定性を特に優れたものとすることができる。特に固有粘度が0.12～0.9の範囲において特に好適な効果が得られる。また更に上記固有粘度が0.2～0.9のときに最適な効果が得られる。

【0084】

本発明の皮膜形成用樹脂組成物は上記の様な水性難燃性ポリエステル樹脂を含有することから、水系による塗布が可能であり、基材の加工処理を行う際の労働安全性及び環境保全性に優れている。なお、必要に応じ、例えば浸透剤、難燃剤、静電気防止剤、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、分散助剤等の添加剤を加えることもできる。

【0085】

本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含んでなる皮膜形成用樹脂組成物を繊維製品の処理用としての使用方法について述べれば、例えば本発明の皮膜形成用樹脂組成物を織物、編物、不織布、敷物、ウェブ等に浸漬法、パディング法、コーティング法等により塗布する方法、糸条に経糸糊付け方法と同様のサイジング

機を用いて塗布する方法、さらに処理された糸条を製織に供する方法等がある。

【0086】

また、PET等のポリエステルフィルムの表面処理用として使用する方法について述べれば、例えば、PETフィルムを製造し、事後的に本発明の皮膜形成用樹脂組成物を塗布する方法がある。また、例えばPETを常法によりフィルム化する過程のいずれかの段階で、ポリエステルフィルムの表面に本発明の皮膜形成用樹脂組成物を塗布するという方法も採りうる。後者の場合PETのフィルム化は、例えば、PETを乾燥後、溶融押し出しし、未延伸シートとした後、二軸延伸、次いで熱処理することにより行うことができ、皮膜形成用樹脂組成物はこのいずれかの工程で、例えば浸漬法、カーテンコート法、グラビアコート法、ワイヤーバー法、スプレーコート法、リバースコート法またはダイコート法等によりフィルム表面に塗布することができる。

【0087】

さらに、本発明の水性難燃性ポリエステル樹脂を含んでなる皮膜形成用樹脂組成物は、上記に例示される用途のみならず、金属、ガラス、紙、木材等のコーティング剤、並びに電子基板等のオーバーコート剤、並びにアンカーコート剤、インクバインダー等の接着剤関係、並びにポリ塩化ビニル、ポリカーボネート等のプラスチックフィルムの表面処理剤等としても使用することができる。

【0088】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、下記実施例1乃至7、比較例1乃至5のポリエステル樹脂の物性は以下の試験方法により測定したものである。

【0089】

(1) 固有粘度の測定

オークロロフェノールを溶媒とし、オストワルド粘度計にて20℃の条件下で測定した。

【0090】

(2) 数平均分子量の測定

各試料を固形分について10mg/ミリリットルとなる様にTHF溶液を調製し、各々インジェクション量100マイクロリットルにて、下記測定条件により測定した。

- ・GPC測定装置：昭和電工（株）製SHODEX SYSTEM 11
- ・カラム：SHODEX KF-800P、KF-805、KF-803及びKF-801（いずれも昭和電工（株）製）の4本直列移動層
- ・THF流量：1ml/分
- ・カラム温度：45℃
- ・検出器：RI
- ・換算：ポリスチレン

(3) 鉛筆硬度の測定

実施例及び比較例の各樹脂液を、各々フィルム形成用容器に流し込み60℃で48時間乾燥し、形成されたフィルムを取り出した後、裏表各々105℃で12時間絶乾して厚さ0.4mmの絶乾されたフィルムを得た。これらのフィルムを25℃で、55%RHで10時間状態調節したものを試料とし、鉛筆ひっかき試験法（JIS K 5400）に準拠して測定した。

【0091】

(4) 引張破壊強さ及び引張破壊伸びの測定

引張試験実施例及び比較例の各樹脂液を、各々フィルム形成用容器に流し込み60℃で48時間乾燥し、形成されたフィルムを取り出した後、裏表各々105℃で12時間絶乾して厚さ0.4mmの絶乾されたフィルムを得た。これらのフィルムを用いて200mm×15mmの1号型試験片を作成し、25℃で、55%RHで100時間状態調節して試験に供した。引張試験は抗張力試験機（（株）オリエンテック製RTC-1225）を用い、プラスチックフィルム及びシート of 引張力試験法（JIS K 7127）に準拠して行い引張破壊強さ、引張破壊伸びを求めた。

【0092】

(5) 試験布の作成方法

ポリエステルトロピカル布に各樹脂液をパディング法にて加工し、105℃で5分間乾燥させ、180℃で2分間キュア処理したものを試験布とした。

【0093】

(6) 洗濯試験・燃焼性試験

家庭用電気洗濯機で合成洗剤2g/lを用いて、40℃で5分間、浴比1:50にて洗濯した後、すすぎを3分間および脱水をおこなう。この1サイクルを1回洗濯としこれを10サイクルおこなった。(HL=10)

そして、上記洗濯試験の試験前の試験布(HL=0)及び10サイクル試験後の試験布(HL=10)のそれぞれについて、接炎法(JIS L 1091 D法)に準拠して燃焼性を測定した。

【0094】

(7) 接着性試験

各樹脂液をPETフィルム(東レ製、「テترونルミラー タイプT」、厚み100μm)上に、乾燥後の皮膜の厚みが5μmとなるようにパーコーターを用いて塗布し、150℃で5分間乾燥した後、60℃で2時間エイジングし、更に25℃、55%RHで10時間状態調節して試料を得た。得られた各試料について、そのコート層に1インチ平方に碁盤目が100になるようにクロスカットを行い、同一箇所について3回テープ剥離テストを実施し、剥離した碁盤目の個数により評価した。

判定基準は以下の通りである。

○：剥離碁盤目数0以上10以下

△：剥離碁盤目数11以上20以下

×：剥離碁盤目数21以上

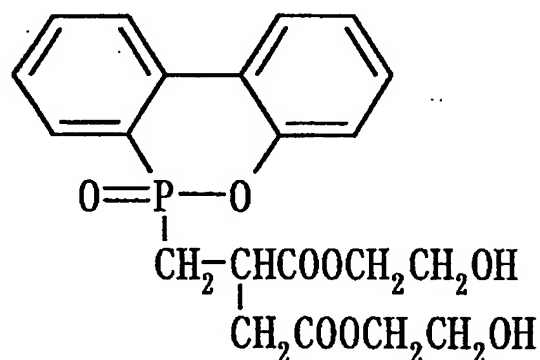
〔実施例1〕

反応器に、ジメチルテレフタル酸242.7部、ジメチルイソフタル酸31.1部、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸59.3部、エチレングリコール198.6部、下記化学式(e)で表される反応性リン含有化合物18.9部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム0.1部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら200℃に昇温した。次に、4時間かけて反応温度を2

60℃にまで徐々に昇温しエステル交換反応を終了させた。その後、250℃で徐々に減圧し250℃、0.67hPa(0.5mmHg)の条件下で2時間重縮合反応を行い、固有粘度0.40、数平均分子量8200の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂25部及び水75部を溶解槽に加え攪拌下、温度80～95℃で2時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステルの25%水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0095】

【化18】



(e)

【0096】

【実施例2】

ジメチルテレフタル酸の配合量を260.2部、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸29.7部とした以外は実施例1と同様にして、固有粘度0.39、数平均分子量7900の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂25部、水65部、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル10部を溶解槽に加え攪拌下、温度80～95℃で2時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステルの25%水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0097】

〔実施例 3〕

反応器に、ジメチルテレフタル酸 299.0 部、ジメチルイソフタル酸 31.1 部、セバシン酸 161.8 部、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 29.7 部、エチレングリコール 136.6 部、1,4-ブタンジオール 90.1 部、上記化学式 (e) で表される反応性リン含有化合物 18.9 部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 部を加え、実施例 1 と同様にして固有粘度 0.37、数平均分子量 8000 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 部、水 65 部、エチレングリコールモノ t-ブチルエーテル 10 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃ で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 25% 水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0098】

〔実施例 4〕

反応器に、ジメチルテレフタル酸 217.5 部、ジメチルイソフタル酸 31.1 部、エチレングリコール 136.6 部、1,4-ブタンジオール 90.1 部、反応性リン含有化合物（上記化学式 (e) で示される反応性リン含有化合物） 18.9 部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0.1 部を加え、常圧、窒素雰囲気中で攪拌混合しながら 200℃ に昇温した。次に、4 時間かけて反応温度を 260℃ にまで徐々に昇温しエステル交換反応を終了させた後、無水トリメリット酸 61.5 部を添加し、250℃ で徐々に減圧し 250℃、0.67 hPa (0.5 mmHg) の条件下で 30 分間重縮合反応を行い、酸価 50.2、固有粘度 0.37、数平均分子量 7700 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 25 部、水 68.7 部、エチレングリコールモノ t-ブチルエーテル 5 部、25% アンモニア水 1.3 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃ で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 25% 水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試

験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【 0 0 9 9 】

〔実施例 5〕

ジメチルテレフタル酸の配合量を 2 1 1 . 7 部とし、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 8 . 9 部を加えた以外は実施例 4 と同様にして、酸価 4 7 . 1、固有粘度 0 . 3 8、数平均分子量 7 6 0 0 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 2 5 部、水 6 8 . 8 部、2 5 % アンモニア水 1 . 2 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 8 0 ~ 9 5 °C で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 2 5 % 水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

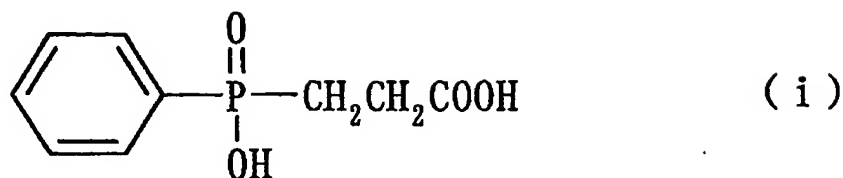
【 0 1 0 0 】

〔実施例 6〕

反応器に、ジメチルテレフタル酸 2 4 2 . 7 部、ジメチルイソフタル酸 3 1 . 1 部、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸 5 9 . 3 部、エチレングリコール 1 6 2 . 6 部、1, 4-ブタンジオール 4 3 . 3 部、トリメチロールプロパン 1 3 . 4 部、反応性リン含有化合物（下記化学式（i）で示される反応性リン含有化合物）4 . 2 部及び触媒としてシュウ酸チタンカリウム 0 . 1 部を加え、実施例 1 と同様にして、固有粘度 0 . 3 9、数平均分子量 8 1 0 0 の水性難燃性ポリエステル樹脂を得た。この水性難燃性ポリエステル樹脂 2 5 部及び水 7 5 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 8 0 ~ 9 5 °C で 2 時間かけて溶解させ、水性難燃性ポリエステル樹脂の 2 5 % 水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【 0 1 0 1 】

【化 1 9】



【0 1 0 2】

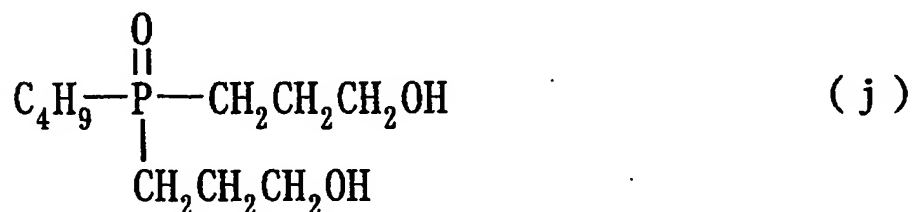
〔実施例 7〕

化学式 (e) で表される反応性リン含有化合物 1 8 . 9 部を下記一般式 (j) で表される反応性リン含有化合物 9 . 7 部に変更した他は実施例 1 と同様にして、固有粘度 0 . 4 0、数平均分子量 8 6 0 0 のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂 2 5 部及び水 7 5 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 8 0 ~ 9 5 °C で 2 時間かけて溶解させ、リン含有ポリエステル樹脂の 2 5 % 水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験及び燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

化学式 (j)

【0 1 0 3】

【化 2 0】



【0 1 0 4】

〔比較例 1〕

反応性リン含有化合物を除外したこと以外は、実施例 1 と同様にして、固有粘度 0 . 4 0、数平均分子量 8 0 0 0 の水溶性ポリエステル樹脂を得た。この水溶性ポリエステル樹脂 2 5 部及び水 7 5 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 8 0 ~ 9 5 °C で 2 時間かけて溶解させ、水溶性ポリエステル樹脂の 2 5 % 水溶液を得た。こ

の溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0105】

〔比較例 2〕

反応性リン含有化合物を除外したこと以外は、実施例 4 と同様にして、酸価 49.6、固有粘度 0.38、数平均分子量 7800 の水溶性ポリエステル樹脂を得た。この水溶性ポリエステル樹脂 25 部、水 68.9 部、エチレングリコールモノメチルエーテル 5 部、25%アンモニア水 1.1 部を溶解槽に加え攪拌下、温度 80~95℃で 2 時間かけて溶解させ、水溶性ポリエステル樹脂の 25%水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0106】

〔比較例 3〕

ジメチルテレフタル酸を 281.6 部とし、5-スルホン酸ナトリウムジメチルイソフタル酸を除外した他は、実施例 1 と同様にして、固有粘度 0.41、数平均分子量 8300 のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂は水や水と親水性溶媒の混媒に不溶であった。また、汎用溶媒としてトルエン、キシレンを用いて溶解を試みたが、安定な溶液を得ることができなかった。そこで、このリン含有ポリエステル樹脂 20 部、酢酸エチル 20 部及びオークロロフェノール 60 部を溶解槽に加え 75℃で 2 時間攪拌、溶解してリン含有ポリエステル樹脂の 20%溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験及び燃焼性試験を行ない、その結果を表 1 に示した。なお、加工布作成の際、上記ポリエステル樹脂溶液中の溶剤の影響により、基布が変色し、また得られた加工布は平面性が不十分であり、寸法安定性に欠けたものであった。

【0107】

〔比較例 4〕

250℃、0.67hPa (0.5mmHg) の条件下で、30分間重縮合反応を行った他は、比較例3と同様にして、固有粘度0.09、数平均分子量3800のリン含有ポリエステル樹脂を得た。このリン含有ポリエステル樹脂は水や水と親水性溶媒の混媒に不溶であった。このリン含有ポリエステル樹脂25部、トルエン60部及びメチルエチルケトン15部を溶解槽に加え75℃で2時間攪拌、溶解してリン含有ポリエステル樹脂の25%溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験及び燃焼性試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0108】

〔比較例5〕

比較例1で得られた水溶性ポリエステル樹脂水溶液60部、ノンネンR-49 (丸菱油化工業社製 水溶性リン系防炎剤) 25部及び水15部を添加して不揮発成分25%の水溶液を得た。この溶液を用いて上述のような鉛筆硬度の測定、引張試験及び接着性試験を行ない、また、上述のように加工布を作成し洗濯試験および燃焼性試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0109】

【表 1】

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
鉛筆硬度	鉛筆硬度	4H	4H	B	2H	2H	2H	HB	4H	2H	4H	HB	2B
	引張試験	2.94	3.04	0.88	2.16	2.35	3.04	2.45	2.84	2.06	2.84	0.49	0.35
	引張破壊強さ ($\times 10^3 \text{N/cm}^2$)												
	引張試験	39	37	480	45	42	40	51	40	48	43	35	50
洗濯性・燃焼 性試験	引張破壊伸び (%)												
	HL = 0	5	5	5	5	5	5	5	1	1	5	5	5
	HL = 10	5	5	5	5	5	5	5	1	1	5	4	2
接着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0110】

上記の結果から明らかなように、実施例 1～7 では、良好な皮膜性能を有し、
且つ難燃性に優れた皮膜が得られた。尚、実施例 3 では鉛筆硬度及び引張破壊強

さが他の実施例よりも低くなっているが、これは水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時にセバシン酸を用いることにより意図的に皮膜の柔軟性を向上させたことによるものであり、これにより実施例 3 では引張破壊伸びが大きく向上している。

【0 1 1 1】

これに対して、比較例 1 では、実施例 1 において反応性リン含有化合物を除外していることから、実施例 1 と同等の皮膜性能は有するものの、難燃性が低いものであった。

【0 1 1 2】

また比較例 2 では、実施例 4 において反応性リン含有化合物を除外していることから、実施例 4 と同等の皮膜性能は有するものの、難燃性が低いものであった。

【0 1 1 3】

また比較例 3 では、実施例 1 において水溶性付与成分を除外していることから、得られるポリエステル樹脂は水系溶媒に分散又は溶解させることができず、また汎用溶媒を用いても安定した溶液を得ることはできなかった。また酢酸エチルと o-クロロフェノールを用いて皮膜形成用組成物を調製した場合でも、皮膜には十分な接着性が得られなかった。

【0 1 1 4】

また比較例 4 では、比較例 3 において、縮重合反応時の反応条件を変更したものであるが、得られるポリエステル樹脂は水系溶媒に分散又は溶解させることができなかった。また汎用溶媒を用いた場合には、溶液を得ることはできたが、形成される皮膜は引張破壊強さが著しく低下すると共に難燃性も若干低下し、また接着性も悪いものであった。

【0 1 1 5】

また比較例 5 では、実施例 1 において反応性リン含有化合物を除外すると共にその代わりに添加型の水溶性リン系防炎剤を配合したものであるが、形成される皮膜は引張破壊強さが著しく低下すると共に難燃性も低下し、また接着性も悪いものであった。

【 0 1 1 6 】

【発明の効果】

上記のように請求項 1 に係る水性難燃性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを、水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で 1 ～ 6 0 モル % となるように縮合反応又は重縮合反応させて成るため、難燃性に優れかつポリエステル樹脂本来の有する優れた性質を保持するとともに、水系溶媒に分散又は溶解可能であるという性質を有するものであり、このことから、水性系により加工処理を行うことが可能となり、労働安全性、環境保全性及び基材の加工の容易性等の観点から優れているものである。

【 0 1 1 7 】

また請求項 2 の発明は、請求項 1 において、反応性リン含有化合物に由来するリン原子の含有量が 3 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 p p m であるため、水性難燃性ポリエステル樹脂に対して特に優れた難燃性が付与できると共に、重合性不良等の発生を防止して水性難燃性ポリエステル樹脂の樹脂特性が損なわれることを防止することができるものである。

【 0 1 1 8 】

また請求項 3 の発明は、請求項 1 又は 2 において、反応性リン含有化合物が、カルボキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる少なくとも 1 種のエステル形成性官能基を有するため、水性難燃性ポリエステル樹脂の製造工程において良好な反応性が得られ、水性難燃性ポリエステル樹脂を効率よく得ることができるものである。

【 0 1 1 9 】

また請求項 4 の発明は、請求項 1 乃至 3 のいずれかにおいて、反応性リン含有化合物が、上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される化合物の群から選ばれる、少なくとも 1 種の化合物であるため、水性難燃性ポリエステル樹脂の調製時の反応性が良好で水性難燃性ポリエステル樹脂の製造効率が向上し、また特に優れた難燃効果が得られるものである。

【 0 1 2 0 】

また請求項 5 の発明は、請求項 1 乃至 4 のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分を含むものであるため、水性難燃性ポリエステル樹脂中に金属スルホネート基を有効に残存させて、優れた親水性を付与することができるものである。

【 0 1 2 1 】

また請求項 6 の発明は、請求項 1 乃至 5 のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、三塩基酸無水物と四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方を含むものであるため、水性難燃性ポリエステル樹脂中に、カルボキシル基を有効に残存させて、優れた親水性を付与させることができるものである。

【 0 1 2 2 】

また請求項 7 の発明は、請求項 1 乃至 6 のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分と、三塩基酸無水物及び四塩基酸無水物のうちの少なくとも一方とを含むものであるため、水性難燃性ポリエステル樹脂中に、金属スルホネート基又はカルボキシル基を有効に残存させて、優れた親水性を付与させることができるものである。

【 0 1 2 3 】

また請求項 8 の発明は、請求項 1 乃至 7 のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、金属スルホネート基を有するジカルボン酸成分として、5-ソジウムスルホイソフタル酸又はそのエステルを含むものであるため、水性難燃性ポリエステル樹脂中にスルホン酸ナトリウム基を有効に残存させて、優れた親水性を付与させることができるものである。

【 0 1 2 4 】

また請求項 9 の発明は、請求項 1 乃至 8 のいずれかにおいて、水溶性付与成分が、三塩基酸無水物である無水トリメリット酸及び四塩基酸無水物である無水ピロメリット酸のうちの少なくとも一方を含むものであるため、水性難燃性ポリエステル樹脂中にカルボキシル基を有効に残存させ、優れた親水性を付与させることができるものである。

【 0 1 2 5 】

請求項 1 0 に係る皮膜形成用樹脂組成物は、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載

の水性難燃性ポリエステル樹脂を含むため、難燃性に優れかつポリエステル樹脂本来の有する優れた性質を保持するとともに、水系溶媒に分散又は溶解可能であるという性質を有するものであり、このことから、水性系により加工処理を行うことが可能となり、労働安全性、環境保全性及び基材の加工の容易性等の観点から優れているものであり、繊維製品の樹脂加工に特に好適に用いることができるものである。

【 0 1 2 6 】

また請求項 1 1 の発明は、請求項 1 0 において、繊維加工用として調製したため、繊維に対して優れた難燃性、耐炎性等を付与することができるものである。

【 0 1 2 7 】

また請求項 1 2 の発明は、請求項 1 0 において、ポリエステルフィルム表面加工用として調製したため、ポリエステルフィルム表面に対して優れた難燃性、耐炎性等を付与することができるものである。

【 0 1 2 8 】

請求項 1 3 に係る繊維織物は、請求項 1 0 又は 1 1 に記載の被膜形成用樹脂組成物にて加工処理を施したため、難燃性等に優れると共に皮膜性能が良好な皮膜を有することになり、難燃性、耐炎性等が向上するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非ハロゲン系で難燃性等に優れたリン含有ポリエステルを水性化することで溶剤に溶解可能として塗布性向上し、溶剤に起因する作業環境、環境保全の問題を解消し、更に繊維やPETフィルム等の加工基材に対する加工に用いる場合でもこれらの加工基材を侵すことがない水性難燃性ポリエステル樹脂を提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸成分と、グリコール成分と、水溶性付与成分と、反応性リン含有化合物とを縮合反応又は重縮合反応させて形成される。水溶性付与成分の割合がジカルボン酸成分と水溶性付与成分の合計中で1～60モル%となる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000166683]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
氏 名	互応化学工業株式会社